

**Н. Н. Никульченков\*, А. С. Юровских**

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

\*nikolai.nikulchenkov@urfu.ru

Научный руководитель — проф., д-р техн. наук М. Л. Лобанов

## **ПРИМЕНИМОСТЬ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ К ОПИСАНИЮ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ**

Методами терморентгеновского фазового и калориметрического анализов определялись температурные интервалы превращений металлического аморфного материала типа Finemet, изготовленного в форме ленты толщиной 20 мкм методом спиннингования. На основе сопоставления рентгенографических данных и величин тепловых эффектов проанализирована возможность применения модели структурных единиц к описанию аморфного состояния.

*Ключевые слова:* магнитомягкий аморфный сплав, нанокристаллизация, терморентгеновский фазовый анализ, тепловой эффект, модель структурных единиц.

**N. N. Nikul'chenkov, A. S. Yurovskikh**

## **THE POSSIBILITY OF APPLYING STRUCTURAL UNITS MODEL TO DESCRIBE AMORPHOUS STATE**

Metallic amorphous Finemet-type material, made in the ribbon form by the melt spinning technique, with thickness 20  $\mu\text{m}$ , temperature transformations intervals were determining, using methods non-ambient x-ray diffraction and calorimetry. The possibility of applying structural units model was analyzed to describe amorphous state based on matching x-ray diffraction data with heating values.

*Key words:* high-permeability amorphous alloy, nanocrystallization, non-ambient x-ray diffraction heating value, structural units model.

Начало изучению аморфных материалов было положено Полом Дювезом (Pol Duwez) в 1960 г. [1] До настоящего времени сохраняющийся и растущий интерес исследователей к металлическим стеклам [2] связан с тем, что материал в аморфном состоянии может обладать заметно лучшими механическими, антикоррозионными или магнитными свойствами по сравнению с поликристаллом [3]. Магнитопроводы, выполненные из металлических аморфных материалов,

с успехом используются как в обычных трансформаторах (50 Гц), так и в высокочастотных (400–10000 Гц) [4]. Нанокристаллическая структура, которую получают отжигом аморфного металлического материала, обладает существенно лучшим сочетанием магнитных свойств по сравнению с аморфным состоянием: высокой магнитной проницаемостью  $\mu$ , низкой коэрцитивной силой  $H_C$ , повышенной индукцией  $B_S$  [5].

До настоящего времени дискуссионным остается описание структуры аморфного состояния на атомном уровне [6, 7]. Представления об аморфном состоянии, основанные на наличии в материале ближнего порядка, заменяются на модели, в которых структура материала представляется как регулярная, упорядоченная на уровне атомов по типу кластеров или структурных единиц [8].

Целью работы является оценка возможности применения модели структурных единиц к описанию аморфного состояния.

Терморентгеновский фазовый анализ (ТРФА) производился на установке Bruker ASX ADVANCE D8 с использованием термокамеры AntonPaar НТК 1200N в излучении  $K\alpha$  Co ( $\lambda = 1,79 \cdot 10^{-10}$  м). Был получен набор дифрактограмм, снятых в интервале температур 100–700 °С с шагом нагрева 25 °С. Каждая дифрактограмма снималась в изотермических условиях для диапазона углов  $2\theta$  35–80° в течение 25 мин.

Калориметрический анализ проводился на установке Netzsch STA 449 C Jupiter со скоростью нагрева 30 °/мин. Значения тепловых эффектов рассчитывались методами численного интегрирования.

Нижняя оценка размеров ( $L$ ) областей когерентного рассеяния по уширению линии ОЦК-железа  $\{110\}\alpha$  и по гало для аморфного состояния производилась с использованием методики из работы [9].

Терморентгеновский анализ показал, что в интервале до 450 °С образец находился в аморфном состоянии. При температуре 450 °С произошла кристаллизация образца (перераспределение интенсивности рентгеновского излучения на дифрактограммах: замена гало на набор отдельных рефлексов  $\{110\}$ ,  $\{200\}$ , соответствующих ОЦК-решетке). Второе резкое изменение формы рефлексов происходило при температуре 650 °С. При этой температуре ширина дифракционных максимумов становится заметно меньше, а высота — существенно больше. Такое изменение свидетельствует о происходящем в образце процессе рекристаллизации.

Из данных калориметрического анализа рассчитаны тепловые эффекты превращений, которые составили 386 и 88 кДж/моль.

На основе сопоставления рентгенографических данных и величин тепловых эффектов проанализирована возможность применения модели структурных единиц к описанию аморфного состояния. Предпо-

лагалось, что все конденсированные состояния материала (аморфное, нанокристаллическое и рекристаллизованное) отличаются размерами областей когерентного рассеяния (ОКР). Отметим, что стыковку зерен в поликристаллах в данном случае можно представить в виде специальных границ [10], т. е. предположить, что во всех анализируемых состояниях области с кристаллической решеткой (кластеры, нанокристаллы или зерна) ограничены, например, стабильными (малоподвижными) специальными границами двух типов: близких к границам РСУ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 11$  [11].

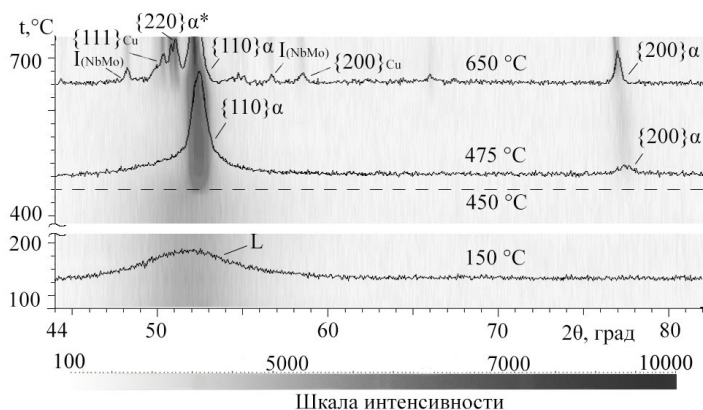


Рис. 1. Диаграмма интегральной интенсивности дифракционных максимумов

По величинам рассчитанных ОКР строилась модель предполагаемой аморфной структуры. Ячейка Вигнера — Зейтца (В–З) принималась как минимальная структурная единица этой модели. ОКР для различных структурных состояний представлялись как области, полностью заполненные ячейками одного типа (рис. 2), т. е. предполагалось, что ОКР — это определенное количество ячеек В–З, объединенное в кластер с единой ориентацией кристаллической решетки. Данное представление транслировалось на нанокристаллическое и аморфное состояния.

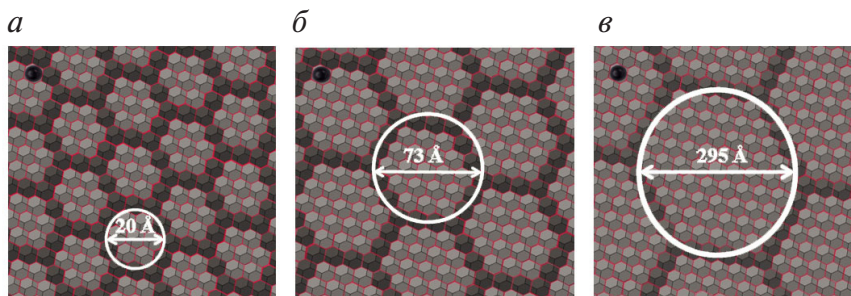


Рис. 2. Модель структурных единиц, спроецированная на аморфное (а), нанокристаллическое (б) и рекристаллизованное (в) состояние

Рассчитывались объемы ячейки В–З и области ОКР:  $V_{\text{cell}_x} = \sqrt{2} \cdot d_x^3$  и  $V_{\text{CSR}_x} = \pi \cdot L_x^3/6$ , где  $x$  — состояние материала:  $x \equiv a$  — аморфное,  $x \equiv n$  — нанокристаллическое,  $x \equiv r$  — рекристаллизованное. Аналогично рассчитывался объем ОКР без учета последнего атомного слоя: по аналогичной формуле  $V'_{\text{CSR}_x} = \pi \cdot (L_x - \sqrt{2} \cdot d_x)^3/6$ . Затем находился объем последнего в ОКР атомного слоя:  $V_x = V_{\text{CSR}_x} - V'_{\text{CSR}_x}$ , т. е. объем атомов, составляющих границы между кластерами.

По вычисленным объемам рассчитывались относительные количества атомов в общем объеме ОКР:  $N_{x_z} = V_{\text{CSR}_x}/V_{\text{cell}_x}$ , включая и ее границы, и на границе ОКР:  $N_x = V_x/V_{\text{cell}_x}$ . В качестве характеристики структуры использовался параметр  $K_x = N_x/N_{x_z}$  показывающий относительное количество атомов в идеальной кристаллической решетке.  $K_x$  оказался равным 0,39 для аморфного состояния; 0,11 — для нанокристаллического и 0,02 — для рекристаллизованного.

В принятой модели тепловой эффект превращения — это энергия, выделяемая при переходе атомов из состояния с частично скомпенсированными связями (с границы ОКР) в узел кристаллической решетки (внутри ОКР). Таким образом, соотношение тепловых эффектов превращений должно быть приблизительно равным соотношению количеств атомов, поменявших свое положение в структуре материала в результате ее трансформации, т. е.  $Q_{cr}/Q_{rec} = 4,4$ ;  $(K_a - K_n)/(K_n - K_r) = 3,6$  (где  $Q_{cr}$  и  $Q_{rec}$  — тепловые эффекты кристаллизации и рекристаллизации соответственно).

Таким образом, с учетом достаточно грубых допущений и упрощений, принятых в расчете, можно заключить, что модель упорядоченных кластеров достаточно адекватно описывает аморфное состояние материала.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Duwez P., Willens R. H., Klement W. Non-Crystalline structure in solidified gold-silicon alloys // *Nature*. 1960. V. 187. P. 869–870.
- 2 Saturated magnetization and glass forming ability of soft magnetic Fe-based metallic glasses / B. Huang [et. al.] // *Intermetallics*. 2017. V. 84. P. 74–81.
- 3 Suryanarayana C., Inoue A. Iron-based bulk metallic glasses // *International Materials Reviews*. 2013. V. 58. P. 131–166.
- 4 Стародубцев Ю. Н. Магнитомягкие материалы : энциклопедический словарь-справочник. М. : Техносфера, 2011. 664 с.
- 5 Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 6044–6046.
- 6 Cheng Y. Q., Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses // *Progress in Materials Science*. 2011. V. 56. P. 379–473.

- 7 Полухин В. А., Курбанова Э. Д., Ватолин Н. А. Формирование среднего порядка в металлических стеклах и дальнего в нанокристаллических сплавах с учетом характера связи и трансформации ближнего порядка расплава // Расплавы. 2017. № 5. С. 337–363.
- 8 Крапошин В. С., Талис А. Л. Симметричные основы полимерной модели плотноупакованных металлических жидкостей и стекол // Расплавы. 2016. № 2. С. 85–98.
- 9 Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2005. 23 с.
- 10 Special Misorientations and Textural Heredity in the Commercial Alloy Fe–3 % Si / G. M. Rusakov [et al.]. The Physics of Metals and Metallography, 2014. V. 115, No. 8. P. 775–785.
- 11 The crystallographic relationship of molybdenum textures after hot rolling and recrystallization / M. L. Lobanov, S. V. Danilov, V. I. Pastukhov [et. al.] // Materials and Design. 2016. V. 109. P. 251–255.